SYNTHESEN
IN DER REIHE des 2-PHENYL-ISATOGENS, o-NITRO-BENZILS und o-NITRO-STILBENS

Verkürzte Fassung der

INAUGURALIA-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

BALTAZAR HEGEDÜS

aus

ORADEA
(RUMÄNIEN)

1939

„GRAFICA" ORADEA

Genehmigt von der philosophisch naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren P. RUGGLI und FR. FICHTER.

Basel, den 17. November 1938.

Prof. M. REINHARD
Dekan.

Herrn BALTAZAR HEGEDÜS wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 17. Nov. 1938 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

SYNTHESEN

IN DER REIHE des 2-PHENYL-ISATOGENS, o-NITRO-BENZILS und o-NITRO-STILBENS

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Erschienen in HELVETICA CHIMICA ACTA:

Bd. XX., 250 (1937); XXII, 140, 147, 405, 411 (1939).

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT
GEWIDMET

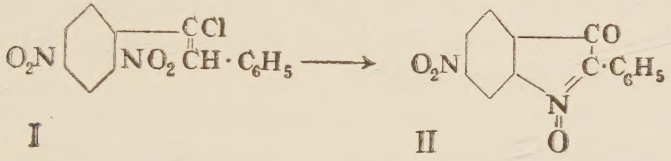
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546711_0087

Theoretischer Teil.

I. 2-Phenyl-isatogen

Unter allen bekannten Isatogenen ist das 2-Phenyl-6-nitro-isatogen (II) am leichtesten darstellbar, da es aus dem leicht zugänglichen o,p-Dinitro-stilben durch Belichten seines Dichlorids oder des durch Chlorwasserstoffabspaltung daraus erhältlichen Dinitro-monochlor-stilbens (I) in beträchtlicher Ausbeute ensteht. Es wurde daher eingehend untersucht.



I II

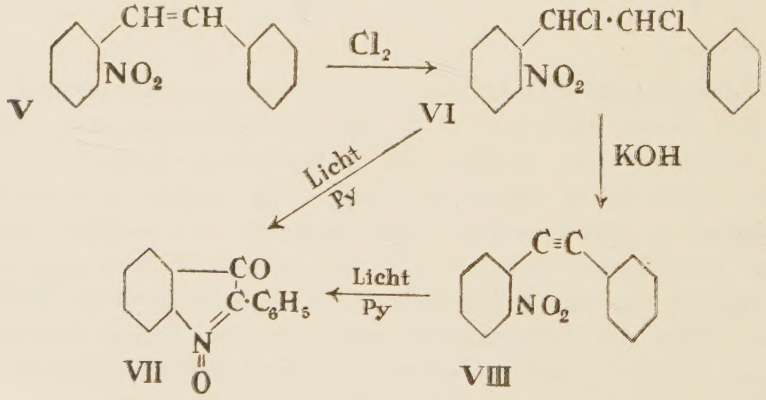
Für manche Zwecke sind aber Isatogene mit Nitrogruppe zu schwer löslich; auch tritt z. B. bei Reduktionsversuchen eine Amino-gruppe auf, welche die entstehenden Indoxyle usw. empfindlich macht Durch ihre Acylierung werden auch andere Gruppen in unerwünschter Weise festgelegt. Wir suchten daher eine einfache Synthese für nitro-freie Isatogene, namentlich für das gewöhnliche 2-Phenyl-isatogen (VII). Dieses kann neben den Isatogensäure-estern als einfachstes Isatogen gelten, da die hypothetische Grundsubstanz (III) sich vermutlich beim Entstehen in Isatin (IV) umlagert

III IV

Isatogensäure-ester liess sich nicht zu der — offenbar unbeständigen — Isatogensäure verseifen[1]). Beim Stehen dieses Esters mit Sodalösung entsteht Isatin (neben o,o'-Azo-bensoesäure)[2]). o-Nitro-phenyl-propiolsäure gibt mit konz. Schwefelsäure — augenscheinlich über die unbeständige Isatogensäure hinweg — gleichfalls Isatin[3]). In guter Ausbeute entsteht Isatin beim Kochen von o-Nitrophenyl-propiolsäure mit wässrigen Alkalien oder Erdalkalien[4]), wobei allerdingst ein isatogen-artiges Zwischenprodukt unsicher erscheint.. Beobachtungen in ähnlichem Sinn machte *L. Alessandri*[5]). In Verbindung hiermit sei auch auf die von *Ruggli* und *Leonhardt*[6]) beobachtete Umlagerung eines 2-phenilierten Isatogens in ein N-Phenyl-isatin hingewiesen.

Darstellung des 2-Phenyl-isatogens.

Das 2-Phenyl-isatogen (VII) wurde bisher fast ausschliesslich aus o-Nitro-stilben (V) über sein Dichlorid (VI) bereitet[7]). Man kann letzteres entweder direkt in Pyridinlösung belichten oder durch Einwirkung von Alkali in o-Nitro-tolan (VIII) verwandeln und letzteres belichten.



[1]) *A von Baeyer*, B. *14*, 1741 (1881).
[2]) *A. von Baeyer*, B. *15*, 55 (1882).
[3]) *A. von Baeyer*, B. *14*, 1742 (1881).
[4]) *A. von Baeyer*, B. *13*, 2259 (1880).
[5]) G. *58*, 554 (1928).
[6]) Helv. *7*, 898 (1924).
[7]) *P. Pfeiffer*, A. *411*, 102 (1916).

Wir konnten diese Reaktion eingehend untersuchen, nachdem durch die neue Methode der Decarboxylierung[1]) von α-Phenyl-o-nitro-zimtsäure das o-Nitro-stilben leicht zugänglich geworden ist; man erhält dabei die cis-Form, die sich durch Erhitzen mit Nitrobenzol und etwas Jod nach Belieben in die trans-Form umlagern lässt. Bei der Chlorierung machten wir die Beobachtung, dass aus cis-o-Nitro-stilben ausschliesslich die höher schmelzende Form des Dichlorids (Smp. 122°) entsteht, während wir aus trans-o-Nitrostilben nur das niederschmelzende (stereoisomere) Dichlorid vom Smp. 77—79° erhielten. Bei der Darstellung von o-Nitro-tolan mit alkoholischem Natriumhydroxid geben die beiden Stereoisomeren verschiedene Ausbeuten: aus dem höher schmelzenden Dichlorid erhielten wir 36%, aus dem niederschmelzenden 74—90% Roh- oder 63—73% Reinausbeute der Theorie an Nitro-tolan. Es ist also vorteilhaft, den Weg über die trans-Form des Nitro-stilbens zu wählen.

Versetzt man eine kalte Chloroformlösung von o-Nitro-tolan (VIII) mit Nitroso-benzol und lässt im Dunkeln stehen, so lagert sich ersteres in etwa 19 Tagen mit 57% Reinausbeute in Phenyl-isatogen (VII) um. Ein Teil des letzteren scheidet sich dabei wegen des langsamen Wachstums in sehr grossen, reinen Krystallen aus, der Rest wird durch Entfernung des Nitroso-benzols mit Wasserdampf ebenfalls fast rein gewonnen. Dies ist nunmehr die beste Synthese des 2-Phenyl-isatogens.

Konz. Schwefelsäure, die in den Arbeiten *A. von Baeyer*'s zur Umwandlung von o-Nitrophenyl-propiolsäure-ester in Isatogensäure-ester sowie zur Überführung von o,o'-Dinito-diphenyl-diacetylen in Di-isatogen diente, hat sich im vorliegenden Falle nicht bewährt. Sie gibt mit o-Nitro-tolan die schon von *Pfeiffer* beobachtete violette Lösung, aus der sich mit Wasser unverändertes Nitrotolan abscheidet. Lässt man die Lösung aber 2 Stunden stehen, so wird sie braun scheidet dann nur noch Zersetzungsprodukte ab.

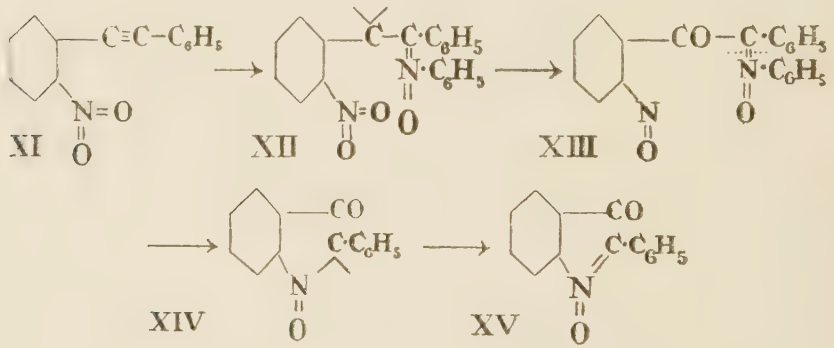
Die Wirkung von Nitroso-benzol auf o-Nitro-phenyl-acetylene ist schon von L. *Alessandri*[2]) beobachtet und in Parallele

[1]) *T. W. J. Taylor* und *P. M. Hobson*, Soc. *1936*, 181; *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. *20*, 37 (1937).

[2]) Letzte Arbeiten G. *58*, 551, 738 (1928); dort Hinweise auf frühere Literatur. Der Autor erhielt dabei aus o-Nitro-phenyl-propiol-

zur Wirkung von konz. Schwefelsäure, Pyridin oder Licht als „azione di presenza" bezeichnet worden. Experimentell können wir zur Frage einer solchen „katalytischen" Wirkung nur sagen, dass 2 Mol Nitroso-benzol bisher das beste Resultat ergaben, mit 0,2 Mol ist die Ausbeute etwas geringer.

Will man die Wirkung des Nitroso-benzols mit der Bildung von Additionsprodukten (Keto-nitronen) in Verbindung bringen[1]), so muss man eine reversible und wahrscheinlich einseitige Addition annehmen, die sich durch folgenden Reaktionsverlauf (XI bis XV) wiedergeben lässt[2]).



Die letzte Phase entspricht hier wieder einer erneuten Addition einer Nitroso-gruppe an ein ungesättigtes Kohlenstoffatom, nur das hier die Nitroso-gruppe bereits der eigenen Molekel angehört. Über solche Additionen der Nitroso-gruppe an ein

säure-ester Isatogensäure-ester, aus o-Nitrophenyl-acetylen in komplizierter Reaktion wenig Di-isatogen, N-Oxy-isatin, Isatin und α-Isatin-oxim N-phenyläther.

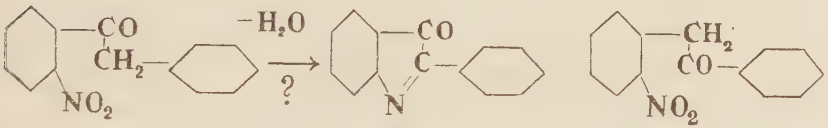
[1]) Solche Additionsverbindungen, und zwar Keto-dinitrone, hat *Alessandri* im Falle des Tolans und des Phenyl-propiolsäure-esters isoliert. Auch unser Versuch hatte ursprünglich die Darstellung solcher Nitrone bezweckt.

[2]) Ähnliche ungesättigte Zwischenprodukte hat auch *Alessandri* in Betracht gezogen.

zweiwertiges Kohlenstoffatom[1]) derselben Molekel besitzen wir noch weiteres Material aus andern Verbindungsklassen, worüber in einer späteren Arbeit berichtet werden soll.

Von weiteren Bildungsmöglichkeiten des Phenyl-isatogens ohne Licht erwähnen wir noch, dass es nach *M. Bakunin* und *T. Vitale*[2]) bei der Synthese der α-Phenyl-o-nitro-zimtsäure in kleinen Mengen als Nebenprodukt entsteht, was wir bestätigen können (vgl. den experimentellen Teil), ferner die Angaben von *Angeli* und *Angelico*[3]), dass das Nitroso-oxy-phenyl-indol (C-Oxim des 2-Phenyl-isatogens, erhalten aus 1-Oxy-2-phenyl-indol und Amylnitrit) mit Chromtrioxyd in Essigsäure zu 2-Phenyl-isatogen oxydiert wird, eine Darstellung, die trotz offenbarer Richtigkeit bisher von anderer Seite nicht wiederholt werden konnte[4]).

Inzwischen hatten wir noch eine weitere Möglichkeit, der Phenyl-isatogen-Synthese in Betracht gezogen, nämlich die Abspaltung von Wasser aus dem noch unbekannten 2'-Nitro-desoxybenzoin oder o-Nitrophenyl-benzyl-keton (XVI). Diese Reaktion verdient in verschiedener Hinsicht Interesse, einmal wegen der



XVI XVII

[1]) Bei der Bildung von Nitronen aus Nitrosobenzol und aliphatischen Diazoverbindungen haben *H. Staudinger* und *K. Miescher* neben der intermediären Entstehung eines Dihydro-furo-triazolderivates (Helv. 2, 556 (1919) auch bereits die Reaktion mit zweiwertigem Kohlenstoff in Betracht gezogen. Vgl. *K. Miescher*, Diss. E. T. H. Zürich (1918), S. 21 sowie S. 18.

[2]) Rend. Accad. Scienze fis. mat., Napoli (3a) *33*, 270 (1927); C. *1929*, I. 1455. *M. Bakunin* und *D. Peccerillo*, G. *65*, 1145 (1935); C. *1936*, II. 296.

[3]) Atti Accad. Lincei (5) *15*, II 761; C. *1907*, I. 732.

[4]) *P. Pfeiffer*, A. *411*, 81 Fussnote (1916); *Bakunin* und *Vitale*, loc. cit., S. 4, 5.

Frage der Kondensierbarkeit von Nitrogruppen mit reaktionsfähigem Metylen, zweitens zur Prüfung der „Hydrat-Theorie" bei der *von Baeyer*'schen Isatogen-Synthese mit konz. Schwefelsäure.

Die verbindung kann keinesfalls durch Nitrierung von Desoxybenzoin enstehen, da die Nitrierung natürlich zuerst am Kern der Benzylgruppe und nicht der Benzoylgruppe angreift. Dabei entsteht[1]) neben der 4-Nitroverbindung eine kleine Menge des für uns unbrauchbaren 2-Nitro-desoxybenzoins oder Phenyl-o-nitrobenzyl-ketons (XVII).

a) *Umsatz mit einer* Grignard-*Verbindung.*

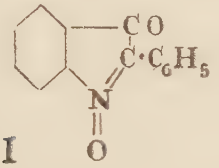
2-Phenyl-isatogen (I) reagiert leicht mit *Phenyl-magnesium-bromid*, wenn man das Reagens in grossem Überschuss (4—5 Mol) anwendet und zwar in Dioxan-Ätherlösung. Es entsteht eine kobaltblaue Komplexverbindung, welche bei der Aufarbeitung neben viel Harz in 10- bis 15-proz. Ausbeute eine schön krystallisierte gelbe Substanz vom Smp. 240° ergibt, die nach ihrer Formel $C_{20}H_{15}O_2N$ durch Addition von C_6H_5—H an Phenyl-isatogen entstanden ist. Das Phenyl-isatogen enthält zwei reaktionsfähige Gruppen, die Nitrongruppe und die Carbonylgruppe. Trotzdem ist — nach dem Endprodukt zu urteilen — nur *eine* Molekel Phenyl-magnesium-bromid in Reaktion getreten.

Es ist naheliegend, zur Beurteilung der Struktur die Analogie mit dem Verhalten *offener* Nitrone heranzuziehen. Die Einwirkung von Phenyl-magnesium-bromid auf Nitrone ist von *Angeli* sowie von *Alessandri* untersucht worden[2]). Danach reagieren Aldo-nitrone unter Bildung von sekundären Hydroxylaminen, während Keto-nitrone nicht reagieren. In unserem Falle liegt zwar ein Keto-nitron (Nitron eines Benzils) vor, das aber

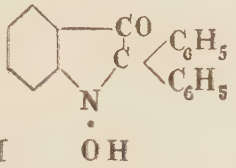
[1]) *Golubeff*, B. *11*, 1939 (1878); *Pictet*, B. *19*, 1064 (1886); *List*, B. *26*, 2452 (1893).

[2]) *Angeli, Alessandri* und *Aiazzi-Mancini*, Atti R. Acad. Lincei (5) *20*, I, 533 (1911); *25*, II. 129 (1914); vgl. auch C. *1915*, I. 671. *L. Alessandri*, G. *51*, I. 75 (1921).

zufolge seiner besonderen Struktur doch zu reagieren vermag. Wir formulieren das erhaltene Produkt als Additionsprodukt an die Nitrongruppe (Formel II): in diesem 1-Oxy-2-diphenyl-3-keto-indolin liegt also, wie in den früheren Fällen, ein sekundäres Hydroxylamin vor. Auffallend ist nur, dass die Substanz in Alkalien nicht löslich ist und nicht acetyliert werden konnte, während N-Oxy-isatin leicht acetylbar[1]) und in Alkalien unter Aufspaltung zu Anthroxansäure löslich ist. Wir haben daher noch weitere Formeln (III—VI) in Betracht gezogen.

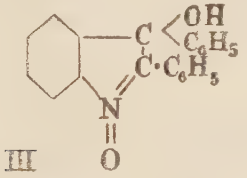


I

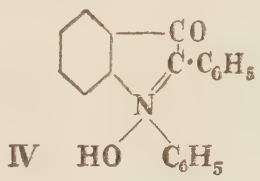


II

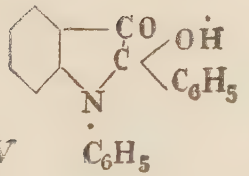
Formel III, die ein Additionsprodukt an die Carbonylgruppe darstellt, ist ein Benzhydrol-Derivat, das sehr leicht acetylierbar sein sollte. Formel IV wäre eine quartäre Base, die sich nach allen Erfahrungen bei solchen Heterocyclen in die Pseudobase, d. h. in das Carbinol V umlagern sollte. Letzteres wäre wieder ein „Keton-ammoniak", das tautomer mit dem offenen o-Anilino-benzil VI sein sollte. Doch war weder eine Reaktion mit o-Phenylen-diamin noch mit Hydroxylamin zu erzielen.



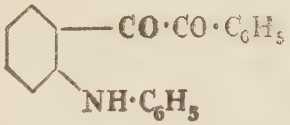
III



IV



V



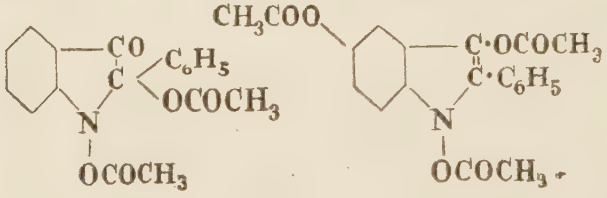
VI

[1]) *Arndt, Eistert* und *Partale*, B. *60*, 1366 (1927).

b) Umsatz mit Essigsäure-anhydrid.

Ruggli, Bolliger und *Leonhardt* haben beim 2- Phenyl-6-nitro-isatogen Acetylchlorid, Essigsäure-anhydrid, Alkohol usw. an die nitroide Gruppe addieren können[1]). Beim 2-Phenyl-isatogen stellten wir folgendes fest: erwärmt man die Substanz mit einem grossen Überschuss an Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad, so entsteht in unvollständiger Reaktion ein gelbes Additionsprodukt im Verhältnis 1 Mol : 1 Mol. Es stellt sich dabei ein Gleichgewicht ein, das bei tiefer Temperatur zu gunsten des Additionsproduktes liegt, während die Einstellung des Gleichgewichtes durch Wärme beschleunigt wird. Das Produkt kann aus Alkohol umkrystallisiert werden, zerfällt aber bei langem Kochen in die Komponenten (bzw. in Eisessig und Essigester). Auch bei trockenem Erhitzen findet Dissoziation statt; bei 160° färbt sich die Substanz rot und ist bei 184°, dem Schmelzpunkt des Phenyl-isatogens, zu einer roten Flüssigkeit geschmolzen, während Essigsäure-anhydrid entweicht. In Anlehnung an die früheren Versuche erteilen wir dem Additionsprodukt die Formel VII. Eine gleichfalls denkbare Addition an die Keto-gruppe unter Bildung eines Keton-diacetats erscheint sehr unwahrscheinlich; eine Addition an die Enden des ungesättigten Systems führt zu ganz unbrauchbaren Formeln.

Wir haben auch Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf Phenyl-isatogen einwirken lassen und erhielten eine Analogie zu *Thiele's* Oxyhydrochinon-Reaktion, wie sie von *Ruggli* und *Leonhardt*[2]) beim 2-Phenyl-6-nitro-isatogen durchgeführt und durch vollständigen Abbau bewiesen



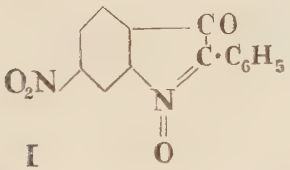
VII VIII

[1]) Helv. *6*, 594 (1923).
[2]) *P. Ruggli*, B. 521 (1919).

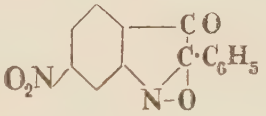
wurde. Im vorliegenden Fall entsteht mit 60% Ausbeute ein schwach gelbbraunes „Oxy-hydro-chinon-triacetat" VIII, bei dem sich aber der Abbau wegen der grossen Empfindlichkeit der weiteren Zwischenprodukte nicht in gleicher Weise wie früher durchführen liess.

c) Verhalten gegenüber alkoholischen Mineralsäuren.

Vor längerer Zeit beobachtete *P. Ruggli*[1]), dass sich das tiefrote 2-Phenyl-6-nitro-isatogen (I) bei längerem Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure in ein hellgelbes Isomeres umlagert. Diesem wurde die Dreiringformel (II) zugeschrieben, die ursprünglich von *A. v. Baeyer* (am Beispiel der Isatogensäure-ester) für die normalen Isatogene vorgeschlagen, aber von *P. Pfeiffer*[2]) mit Recht durch die chinoide Nitronformel ersetzt worden war.

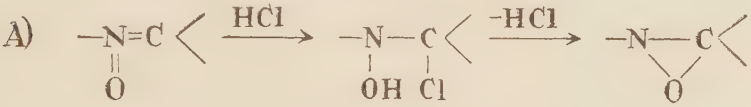


I



II

Für die Umlagerung in die Isoform kommt ein Reaktionsverlauf nach Schema A in Betracht,



das bereits früher vorgeschlagen wurde und inzwischen durch andere genauer untersuchte Additionsreaktionen[3]) besser gestützt ist. Eine Addition von Chlorwasserstoff ist übrigens bei offenen Nitronen bereits bekannt[4]); die wiederabspaltung in unserem

[1]) B. *52*, 1 (1919)..
[2]) A. *411*, *72ff. (1916).*
[3]) *P. Ruggli*, und *W. Leonhardt*, Helv. *6*, 594 (1923).
[4]) Vgl. *E. Beckmann*, A. *365*, 205 (1909); *K. Miescher*, Diss. E. T. H. Zürich 1918. S. 33.

Falle entspricht der bekannten Überführung eines Äthylenchlorhydrins in ein Äthylenoxyd und wird weiter unten noch diskutiert.

Inzwischen sind auch von L. *Alessandri*[1]) hellerfarbige Isomere gefunden worden, und zwar bei der Darstellung der Isatogensäure-ester nach seiner Methode mit Hilfe von Nitrosoverbindungen. So erhielt er neben den bekannten Isatogensäure-äthylester ein farbloses Isomeres vom Smp. 121°, je nach den Bedingungen als Haupt- oder Nebenprodukt. Es gibt eine gelbe Lösung oder Schmelze und geht oberhalb 125° irreversibel in ein weiteres gelbes Isomeres vom Smp. 150—151° über. Ähnlich entsteht aus dem Isatogen-methylester ein farbloses und beim Erhitzen ein gelbes Isomeres, wobei die letzteren beiden Körper wieder in je zwei Krystallformen auftreten können. Eine Formel wurde vom Verfasser nicht aufgestellt.

Da das früher untersuchte, schwerlösliche 2-Phenyl-6-nitro-isatogen und sein Isomeres wegen der manchmal unscharfen Zersetzungspunkte ihrer Derivate wenig geeignet waren, haben wir das Studium der Eigenschaften an nitro-freien Isatogenen fortgesetzt. Zunächst wurde die früher[2]) kurz beschriebene Umwandlung des orangeroten 2-Phenyl-6-carbäthoxy-isatogens (III) in seine schwach gelbliche Isoform (IV) in einer Versuchsreihe genauer geprüft; als bestes Mittel erweist sich hier alkoholische Schwefelsäure. Auch das einfachste unter den bekannten Isatogenen, das granatrote 2-Phenyl-isatogen (V), das seit kurzer Zeit leichter zugänglich geworden ist[3]), wurde durch 21-stündiges Erwärmen mit demselben Reagens in seine hellerfarbige Isoform (VI) umgelagert[4]).

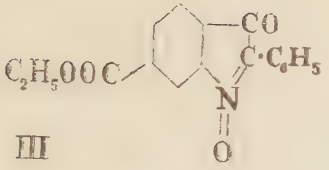
Nachdem eine Molekulargewichtsbestimmung von (IV) und

[1]) G. *58*, 738 (1928).

[2]) B. *52*, 7 (1919); wiederholt Helv. *6*, 604 (1923).

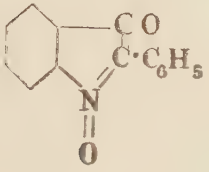
[3]) *P. Ruggli, E. Caspar* und *B. Hegedüs*, Helv. *20*, 257 (1937).

[4]) Das Einwirkungsprodukt von methylalkoholischer Salzsäure auf Isatogensäure-methylester, das zunächst auch als Iso-isatogen angesprochen wurde, hat sich bald darauf als Additionsprodukt von Methylalkohol erwiesen. *G. Heller*, B. *55*, 475 (1922); *Ruggli, Bolliger* und *Leonhardt*, Helv. *6*, 598 (1923). In der letzteren Mitteilung ist S. 597 auch ein Additonsprodukt von Äthylalkohol an 2-Phenyl-6-nitro-isatogen beschrieben worden.

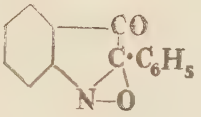


III

IV

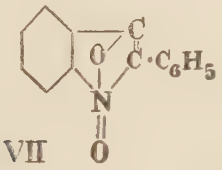


V

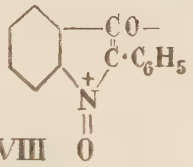


VI

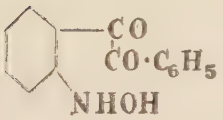
(VI) die einfache Molekulargrösse bewiesen hatte, wurden Versuche zur weiteren Stützung der Dreiringformel ausgeführt. Eine Ringformel des Typus (VII) ist aus sterischen Gründen unwarscheinlich: auch ihre „salzartige" Schreibweise im Sinne eines inneren Indoxylats (VIII) kommt für eine in Wasser unlösliche Verbindung kaum in Betracht.



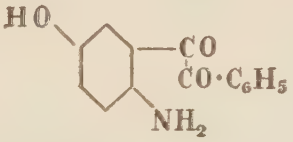
VII



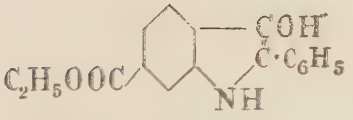
VIII



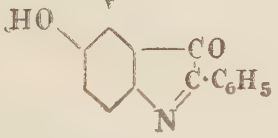
IX



X

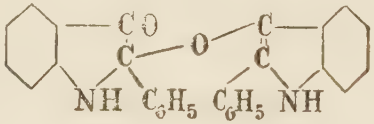


XI

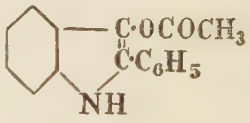


XII

H. Staudinger und *K. Miescher*[1]) haben an offenen Nitronen festgestellt, dass sie durch Säuren zu Aldehyden bzw. Ketonen und Hydroxylaminen aufgespalten werden, wobei sich letztere je nach den Umständen in p-Aminophenolderivate umlagern können. Eine analoge Aufspaltug könnte in unserm Falle zum o-Hyroxylamino-benzil (IX) und nach Umlagerung zum entsprechenden p-Aminophenol (X) unter Wasserabspaltung zum phenolischen 2-Phenyl-3-oxy-indolon (XII) führen, das ebenfalls mit dem Ausgangsmaterial isomer wäre. Eine phenolische Gruppe liess sich aber bei keiner der Isoformen nachweisen, weder durch Alkalilöslichkeit noch mit Diazomethan. Insbesondere wird eine Phenolform aber durch die Reduktion ausgeschlossen. Diese führt beim 2-Phenyl-6-carbäthoxy-iso-isatogen (IV) zum entsprechenden Indoxyl (XI). Bei der Isoform (VI) des 2-Phenyl-isatogens ergibt die Reduktion dieselben Produkte, wie sie durch Reduktion der tieffarbigen Form (V)[2]) erhalten wurden; sowohl die katalytische wie die chemische Reduktion ergeben zunächst das von *Kalb* und *Bayer*[3]) zuerst beschriebene, schwerlösliche gelbe Additionsprodukt (XIII) von Phenyl-indoxyl an Phenyl-indolon, während die katalytische Hydrierung in Essigsäure-anhydrid das Acetylderivat[4]) des 2-Phenyl-indoxyls (XIV) ergab.



XIII



XIV

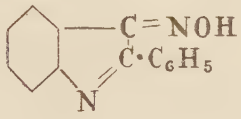
Sollte also eine intermediäre Aufspaltung zu einem o-Hydroxyl-amino-benzil (IX) eintreten, so könnte in Gegenwart von Mineralsäure infolge der günstigen o-Stellung eine rasche Anhydrisierung zum Dreiring (VI) stattfinden, die vergleichbar ist mit dem bekannten Ringschluss des o-Hyroxylamino-benzaldehyds zu

[1]) Helv. *2*, 561 (1919); Diss. *K. Miescher*, E. T. H. Zürich, 1918 S. 30.
[2]) *Ruggli, Zaeslin* und *Grand*, Helv. *21*, 33 (1938).
[3]) *Kalb* und *Bayer*, B. *45*, 2150 (1912); *Ruggli, Zaeslin* und *Grand*,
[4]) Helv. *21*, *36 (1938).*

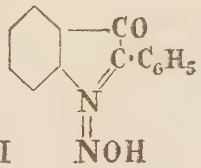
Anthranil[1]). Indessen haben wir, wie aus der folgenden Arbeit hervorgeht, aus o-Hydroxylamino-benzil — allerdings in Abwesenheit von Säure — die chinoide Form des Phenyl-isatogens erhalten.

Wir bevorzugen also weiter die eingangs erwähnte Formulierung A. Dass man übrigens auch in andern Fällen wieder mehr die Dreiringformeln berücksichtigt, zeigt eine kürzlich erschienene Arbeit von *T. W. J. Taylor, J. S. Owen* und *Whittaker*[2]), die für die Nitrene eine Äthylen-imin-Fermel bevorzugen.

Oximierung. Zunächst wurde die Oximierung des roten 2-Phenyl-isatogens (V) nach *P. Pfeiffer*[3]) mit Hydroxylaminchlorhydrat[4]) wiederholt, um die Ausbeute festzustellen: das C-Oxim wurde mit 15%, das N-Oxim mit 57% Reinausbeute gefasst. Die ganz analog ausgeführte Oximierung des Iso-isatogens (VI) gab eine sehr geringe Menge Oxim des 2-Phenyl-indolons[5]) (XV), dessen Bildung offenbar einem reduzierenden Einfluss des Hydroxylaminsalzes zuzuschreiben ist. Das einzige Hauptprodukt der Reaktion war nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit dem N-Oxim (XVI) der chinoiden Form vom Smp.



XV



XVI

[1]) *P. Friedländer* und *R. Henriques,* B. *15,* 2105 (1882) und folgende Arbeiten: *E. Bamberger* und *E. Demuth,* B. *36,* 831 (1903); Zusammenfassung in *Meyer-Jacobson,* Lehrbuch der org. Chemie II, 3a, S. 514, 515. Für das Anthranil ist später eine Nitronformel befürwortet worden, *K. Miescher,* Diss. E. T. H. Zürich, S. 19 (1918).

[2]) Soc. *1938,* 206; C. *1938,* I, 3913.

[3]) A. *411,* 105 (1916).

[4]) Freies Hydroxylamin wird wegen der Alkaliempfindlichkeit der Isatogene nicht benutzt.

[5]) Von *E. Fischer* und *Th. Schmitt* vor langen Zeit durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 2-Phenyl-indol erhalten: B. *21,* 1073 (1888).

167°, wurde aber in hellerer Form, hell gelbsichtig erhalten[1]). Demnach ist offenbar der NOC-Dreiring reaktionsfähiger als die Carbonylgruppe und lässt diese nicht zur Reaktion kommen.

Eine Reaktion mit Phenyl-isocyanat[2]) tritt mit (V) oder (VI) nicht ein, ein Zeichen, dass diese Ringe gewisse Abweichungen gegenüber den offenen Nitronen zeigen. Aus angesäuerter acetonischer Natriumjodidlösung setzen beide Formen (V und VI) etwas Jod in Freiheit (Eingiessen in Stärkelösung). V mehr als VI; diese Reaktion ist also nicht charakteristisch.

II. o-Nitrobenzil.

Das o-Nitrobenzil (II) ist zuerst von *O. List*[3]) durch Oxydation des schwer zugänglichen o-Nitro-desoxybenzoins mit der berechneten Menge Chromtrioxyd in Eisessig dargestellt worden. In späterer Zeit wurde es von *F. D. Chattaway* und *E. A. Coulson*[4]) erwähnt, die es durch milde Nitrierung von Benzoin und nachfolgende Oxydation der isomeren Nitrobenzoine neben viel p- und wenig m-Nitrobenzil erhielten; die Ausbeute an o-Verbindung betrug nur 1% des Benzoins. Da beide Methoden für präparative Zwecke unbefriedigend waren, haben wir das o-Nitrobenzil aus dem jetzt gut zugänglichen o-Nitro-tolan[5]) (I) durch direkte Oxydation mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig mit einer Reinausbeute von 32% dargestellt[6]).

Im Zusammenhang mit den vorangehenden Arbeiten interessierte uns seine Reduktion. Wir hatten eine glatte Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen durch die Nitrogruppe erwartet, wobei

---

[1]) Eine Mischprobe mit dem C-Oxim (Smp. 236°) der chinoiden Form gab eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

[2]) *H. Staudinger* und *K. Miescher*, Helv. *2*, 562 (1919); Diss. *K. Miescher*, S. 34.

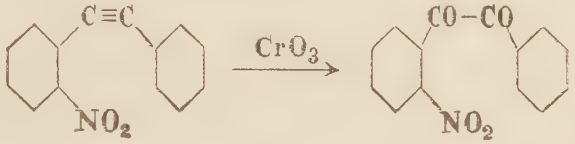
[3]) B. *26*, 2454, 452 (1893).

[4]) Soc. *1928*, 1080; C. *1928*, II, 152.

[5]) *P. Ruggli, E. Caspar* und *B. Hegedüs*, Helv. *20*, 257 (1937).

[6]) Vgl. hierzu die analoge Darstellung des o, o'-Dinitrobenzils, *Kliegl* und *Haas*, B. *44*, 1218 (1911); *P. Ruggli* und *H. Zaeslin*, Helv. *18*, 848 (1935).

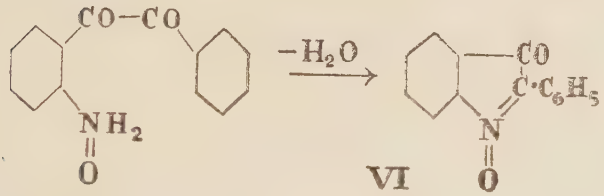
das vermutlich unbeständige[1]) o-Aminobenzil unter Ringschluss Phenyl-indolon (III) ergeben sollte. Bei unseren Versuchen hydierten wir mit *Raney*-Nickel, teils in Essigester, teils in Essigester-Alkohol-Wasser und fanden, das vier Wasserstoffatome sehr rasch, zwei weitere äusserst langsam aufgenommen werden. Demnach muss ein Haltepunkt bei der Stufe des o-Hydroxilamino-benzils (IV oder V) eintreten. Bricht man den Versuch nach Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen ab, so erhält man mit 34% Ausbeute 2-Phenyl-isatogen (VI), das offenbar durch die grosse Ringschlusstendenz des primär entstandenen Hydroxilamino-benzils (IV oder V) unter Wasserabspaltung entstanden ist.



I II

Diese Auffassung wird dadurch gestützt, dass die vom Katalysator abfiltrierte Hydrierungsflüssigkeit zunächst hellgelb ist: beim Stehen und Verdunsten wird sie dunkler und scheidet

III IV

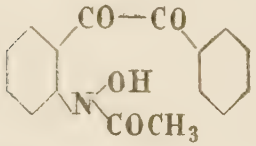


V VI

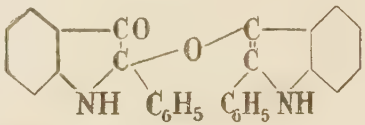
[1]) Nach unseren früheren Erfahrungen mit o, o'-Diamino-benzil, das spontan in o-Amino-phenyl-indolon überging. *P. Ruggli* und *H. Zaeslin*, Helv. *18*, 847 (1935).

langsam das Phenyl-isatogen ab. Vielleicht hängt es von der Form Hydroxilamino-Gruppe (IV oder V) ab, ob ein Isatogen entsteht oder ein Iso-isatogen wie in der vorigen Arbeit.

Um das Hydroxylamino-benzil abzufangen, wurde auch eine Hydrierung in Essigsäure-anhydrid durchgeführt. Sie ergab nach Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen das farblose Acetylderivat des o-Hydroxilamino-benzils, das wir als N-Acetylderivat (VII) formulieren. Daneben tritt aber zum Teil auch Isatogenbildung ein, ein Zeichen, dass neben der Acetylierung auch die Wasserabspaltung unter Ringschluss stattfindet.



VII



VIII

Bei der Hydrierung des o-Nitrobenzils in Essigester-Alkohol-Wasser wurde auch einmal der *„Kalb-Bayer-Körper"* (VIII) erhalten, dessen Bildung nach *Ruggli, Zaeslin* und *Grand*[1]) auf eine Reduktion des Phenyl-isatogens (VI) zurückzuführen ist. Die chemische Reduktion des o-Nitrobenzils mit Zinkstaub und Essigsäure liefert als einziges isolierbares Produkt den genannten *Kalb-Bayer*-Körper (VIII).

Mit Phosphorpentachlorid ist das o-Nitrobenzil nicht in Reaktion zu bringen; bei 160° tritt Zersetzung ein. Der Versuch wurde unternommen, um aus dem erwarteten Dichlorid $o\text{-}NO_2C_6H_4CO\text{-}CCl_2C_6H_5$ durch Wegnahme der Chloratome das Radikal.

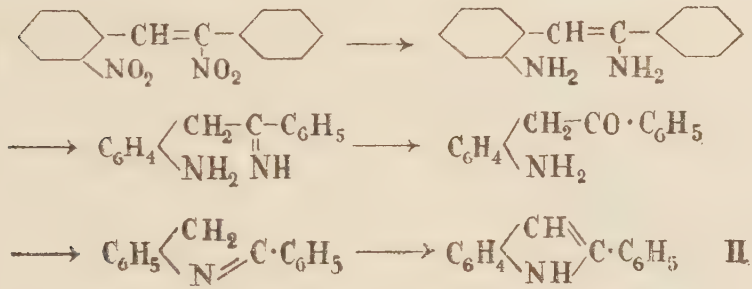
$$o\text{-}NO_2.C_6H_4.C\,O.C.C_6H_5$$

zu gewinnen, dessen weiteres Verhalten zur Stützung unseres Theorie der Isatogensynthese nach der Nitrosobenzol-Methode[2]) von Interesse gewesen wäre.

[1]) Helv. *21*, 33 (1938).
[2]) Helv. *20*, 255 (1937).

III. o-Nitrostilben.

Da wir für präparative Zwecke o, μ'-*Dinitro-stilben* (I) benötigten, haben wir die noch nicht beschriebene Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit Phenyl-nitro-methan- ausgeführt[1]; am besten verläuft sie in Alkohol bei Gegenwart von wenig Methylamin, während Diäthylamin und Benzylamin schlechtere Resultate ergaben. Man erhält mit 50% Ausbeuten das hellgelbe o μ'-Dinitro-stilben (I), von dessen Reaktionen wir vorläufig die *Reduktion* untersucht haben. Sie führt sowohl auf katalytischem wie auf chemischem Wege zum 2-Phenyl-indol (II), das ohne Zweifel über die folgenden Reaktionsstufen entstanden ist.

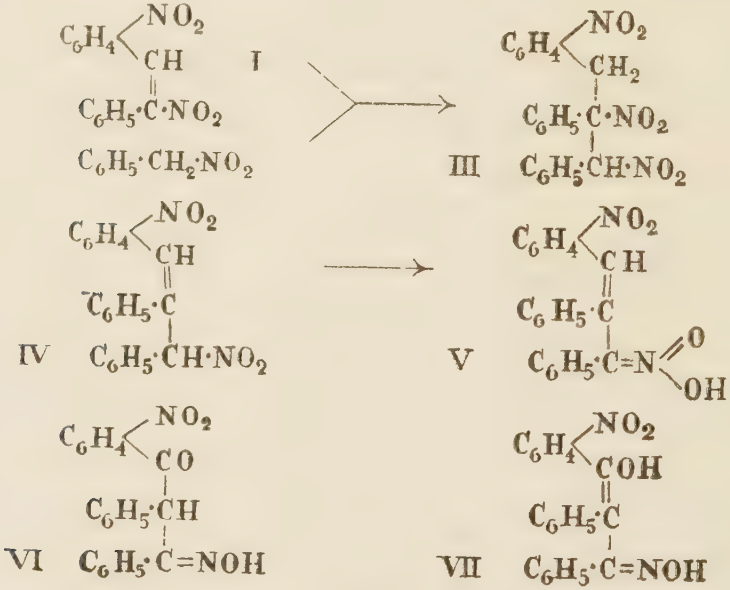


Neben dem o, μ'-Dinitro-stilben entsteht bei der erwähnten Kondensation zu 8% noch ein farbloser Körper, der sich als o-*Nitrobenzoyl-benzoyl-phenyl-methan-monoxim(* (VI oder Enol VII) erweist, das durch weiteren Umsatz des o,μ'-Dinitro-stilbens mit überschüssigen Phenyl-nitromethan entstanden ist; man kann diese Substanz (VI bzw. VII) daher auch aus fertigem o, μ'-Dinitro-stilben (I) und einer Molekel Phenyl-nitro-methan in guter Ausbeute darstellen.

Die analytische Formel $C_{21}H_{16}O_4N_2$ zeigt, dass bei der letztgenannten Kondensation eine Molekel salpetrige Säure abgespal-

[1]) Über die Kondensation des p-Nitro-benzaldehyds vgl. *J. W. Baker* und *L. S. Wilson*, Soc. *1927*, 842. Ältere Lit. *Knoevenagel*, B. *37*, 4502 (1904); *Heim*, B. *44*, 2016 (1911); *Meisenheimer* und *Weibezahn*, B. *54*, 3197 (1921); *Kohler* und *Barrett*, Am. Soc. *46*, 2105 (1924).

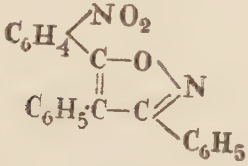
ten wurde, die sich übrigens bei dem Versuch mit dem zur Kondensation verwendeten Methylamin unter Stickstoffentwicklung umsetzt. Bezüglich der Entstehung des Körpers schliessen wir uns einer Auffassung an, die für einen ähnlichen Fall von *Heim*[1]) und von *D. E. Worrall*[2]) bestätigt wurde. Danach ist in unserem Falle aus o, μ'-Dinitro-stilben und Phenyl-nitro-methan zunächst ein Additionsprodukt III entstanden, das unter Abspaltung von salpetriger Säure in die Substanz IV überging, deren Aci-Form V infolge einer inneren Disproportionierung das genannte Oxim VI bzw. VII ergibt.



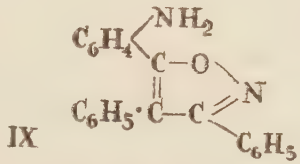
Kalte verdünnte Alkalien lösen das Oxim (VI) mit hellgelber Farbe, wahrscheinlich als Natriumsalz des Enols (VII); Säure fällt daraus die unveränderte Substanz (VI) aus. Kocht man das Oxim (VI) mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd, so tritt keine Verseifung ein, sondern es entstehen aus der roten

[1]) B. *44*, 2016 (1911).
[2]) Am. Soc. *57*, 2299 (1935); C. *1936*, I, 2744.

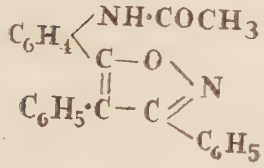
Lösung schliesslich gelbe Krystalle, die aus (VII) durch eine Wasserabspaltung entstanden sind: es liegt das 3, 4-*Diphenyl-5-(o-nitrophenyl)-isoxazol* (VIII) vor. Warmer Eisessig bewirkt ebenfalls sehr leicht diesen Ringschluss, sodass bei der Reduktion der Nitrogruppe des Oxims (VI) mit Zinkstaub und warmem Eisessig direkt das 3, 4-Diphenyl-5-(o-aminophenyl)-isoxazol (IX) erhalten wird. Es entsteht auch durch katalytische Reduktion des Nitro-isoxazols (VIII) unter Aufnahem von 6 Wasserstoffatomen. Das Amin ist in Säure löslich und gibt ein Acetylderivat (X).



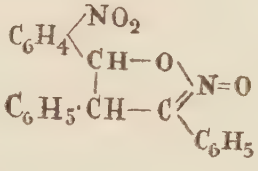
VIII



IX



X



XI

Die *katalytische Hydrierung* des Oxim (VI) ergab unter Aufnahme von 8 Wasserstoffatomen einen farblosen Körper vom Smp. 222°, der nach seiner Formel $C_{21}H_{17}ON$ oder $C_{21}H_{15}ON$ u. a. ein Stickstoffatom weniger hat als das Ausgangsmaterial. Aus der Entwicklung von Ammoniak geht hervor, dass der Oximrest reduktiv abgespalten worden ist. Man könnte das Entstehen einer neuen Ketongruppe erwarten, die unter Wasserabspaltung mit der Aminogruppe des o-Aminophenyl-Restes ein 2,3-Diphenyl-4-oxychinolin $C_{21}H_{15}ON$ ergäbe. Doch ist letztere Verbindung bereits bekannt und nach ihrem Schmelzpunkt (über 300°) mit unserem Präparat nicht identisch, so dass dieser letztere Reaktionsverlauf noch nicht abgeklärt ist.

Experimenteller Teil.

Stereoisomere Dichloride[1]*) aus cis- und trans-o-Nitro-stilben.*

Höher schmelzendes Dichlorid aus der cis-Form. 50 g cis-o-Nitro-stilben[1]) werden in 75 cm³) Schwefelkohlenstoff grösstenteils gelöst und unter Eiskühlung 20—25 Minuten lang ein rascher Strom von trockenem Chlor eingeleitet, wobei unter Selbsterwärmung bis etwa 25° Lösung eintritt. Wenn die Temperatur wieder auf 0° gesunken ist, unterbricht man und dekantiert von den Dichloridkrystallen, welche auf Ton getrocknet werden (29 g). Die Schwefelkohlenstofflösung gibt beim Verdunsten noch 6 bis 7 g schmierige Krystalle, die durch Verreiben mit Methanol gereinigt werden. Gesamtausbeute 97% der Theorie.

Das Produkt ist fast reines „hoch schmelzendes" Dichlorid und kann direkt verwendet werden. Sein Smp. 118—119° steigt beim Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge Methanol unter Zusatz von etwas Tierkohle auf 122°.

Nieder schmelzendes Dichlorid aus der trans-Form. Die Chlorierung des trans-o-Nitro-stilbens[3]) verläuft analog mit 91% Rohausbeute oder 81% Reinausbeute und gibt ausschliesslich die niederschmelzende Form des Dichlorids vom Smp. 77—79°. Die höher schmelzende Form haben wir aus reinem trans-o-Nitro-stilben nie erhalten. Unser Ergebnis weicht also etwas vom demjenigen *P. Pfeiffer*'s[4]) ab, der beide Formen des Dichlorids nebeneinander feststellte. Vielleicht enthielten die damaligen Nitro-stilben-Präparate neben trans- ein wenig cis-Form.

[1]) Vgl. *Pfeiffer*, A. *411*, 102 (1916).
[2]) Helv. *20*, 43 (1937).
[3]) Durch Umlagerung der cis-Form mit heissem Nitrobenzol und etwas Jod erhalten; vgl. *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. *20*, 44 (1937).
[4]) A. *411*, 102 (1916). Dort wurde in siedendem Schwefelkohlenstoff chloriert, doch erhielten wir auch dann nur das nieder schmelzende Chlorid.

o-Nitro-tolan (VIII).

o-Nitro-tolan wurde mit einigen Abänderungen nach *P. Pfeiffer*[1]), und zwar aus einheitlichen o-Nitro-stilben-dichloriden dargestellt. Die bessere Ausbeute erhält man mit dem nieder schmelzenden Dichlorid (Smp. 77—79°).

10 g Dichlorid werden mit 60 cm³ Alkohol unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei sich ein Teil löst, während der andere Teil schmilzt. Dann tropft man im Laufe einer Stunde eine Lösung von 12 g Natriumhydroxyd in 80 cm³ Wasser und 80 cm³ Alkohol hinzu. Nach weiterem 1½-stündigem Kochen wird die Lösung in einen Liter kaltes Wasser gegossen, mit konz. Salzsäure angesäuert und dreimal mit je 200 cm³ Äthers ausgezogen. Das nach Waschen, Trocknen und Abdestillieren verbleibende Öl erstarrt beim Kühlen und Reiben und wird auf Ton gestrichen; Rohausbeute 74—90% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus der dreifachen Menge siedenden Methanols erhält man gelbe Krystalle vom Smp. 49—51° (ganz rein bei 50—52°), die sich am Licht dunkler färben. Reinausbeute 63—75%.

Verwendet man das höher schmelzende Dichlorid (Smp. 122°), so verläuft der Versuch ähnlich, nur dass das Dichlorid bei der Reaktion nicht schmilzt und dass das rohe Nitro-tolan vor dem Umkrystallisieren mit 5 cm³ eiskaltem Methanol gewaschen werden muss. Ausbeute roh 58%, rein 36% der Theorie.

Darstellung des 2-Phenyl-isatogens (XV).

a) *Darstellung aus o-Nitro-tolan und Nitrosobenzol.* 4 g o-Nitro-tolan und 4 g Nitrosobenzol werden in 25 cm³ Chloroform kalt gelöst, filtriert und 19 Tage verschlossen im Dunkeln stehen gelassen. Dann lassen sich 0.9 g sehr grosse Krystalle von reinem Phenyl-isatogen direkt abfiltrieren. Aus dem Verdunstungsrückstand (4,5 g) werden durch Destillation mit Wasserdampf 1.1 g Nitrosobensol krystallisiert zurückerhalten. Der Kolbenrückstand gab nach Trocknen auf Ton weitere 2.1 g Isatogen Ausbeute roh 75%, nach Umkrystallisieren aus Methanol-Chloroform (5:1) insgesamt 2,3 g oder 57% vom Smp. 186°. Identifizierung durch Mischprobe und Analyse.

$C_{14}H_9O_2N$ Ber. N 6,28 Gef. N 6,16%

Die angewandte Menge Nitrosobenzol beträgt etwa 2,2 Mol. Ein Versuch mit wenig, d. h. 0.2 Mol Nitrosobenzol gab in

[1]) A. *411*, 103 (1916).

derselben Zeit 45%, ein Versuch mit viel, d. h. 4 Mol Nitrosobenzol 40% Reinausbeute.

1-Oxy-2-diphenyl-3-keto-indolin (II).

Eine aus 5 g Magnesium, 33 g Brombenzol und 150 cm³ absolutem Äther dargestellte *Grignard*-Lösung wird auf 0° gekühlt, worauf man unter andauernder Eiskühlung und starkem Rühren eine Lösung von 5.2 g 2-Phenyl-isatogen in 135 cm³ Dioxan[1]) innert einer Stunde zutropft. Sofort beginnt die Abscheidung einer dunkelblau gefärbten Substanz. Nach beendeter Reaktion wird die Masse noch eine Stunde gerührt und unter Calciumchlorid-Verschluss über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei die Farbe in rot-violett übergeht.

Nun wird die Substanz mit Eiswasser und kenz. Salzsäure zerlegt und mehrmals mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Trocknen und Eindampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine dunkelbraune Schmiere, aus der sich mit Äther ein hellgelbes Pulver ausfällen lässt. Es wiegt 0.8 g und besteht nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig aus schönen gelben Nadeln vom Smp. 240°. Der Rest (3.2 g) ist nicht mehr zur Krystallisation zu bringen, auch nicht durch Acetylieren oder Oximieren.

4,494 mg Subst. gaben 13,135 mg CO_2 und 2,120 mg H_2O
4,683 mg Subst. gaben 0,200 cm³ N_2 (22°, 737 mm).
$C_{20}H_{15}O_2N$ Ber. C 79,71 H 4,98 N 4,65%
Gef. „ 79,73 „ 5,28 „ 4,79%

Ein Versuch, die *Grinard*-Lösung durch Lithium-phenyl zu ersetzen, bewährte sich nicht.

Additionsprodukt von Essigsäure-anhydrid an 2-Phenyl-isatogen (VII).

1 g 2-Phenyl-isatogen wird mit 30 cm³ Essigsäure-anhydrid 14 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei geht das Isatogen in Lösung. Dann hält man den Kolben noch etwa 3 Stunden bei 50° und stellt ihn in Eiswasser, wobei 0.3 g unver-

[1]) Verwendet wurde „Dioxan rein" von *Kahlbaum*.

ändertes Isatogen auskrystallisieren. Die Mutterlauge wird über Natronkalk im Vakuumexsikkator langsam verdunstet. Ist sie auf ca. 10 cm^3 eingeengt, so erhält man 0.25 g hellgelb gefärbt Krystalle. Der Rest wird mit Alkohol versetzt, der noch eine weitere Menge (0.1 g) fällt. Die Mutterlauge liefert nur noch Harze.

Der Körper kann aus Alkohol umkrystallisiert werden und bildet kleine hellgelb gefärbte Nädelchen, die sich in den üblichen organischen Solventien leicht lösen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Petroläther. Langes Kochen der alkoholischen Lösung ist wegen Dissoziation in die Komponenten zu vermeiden.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes verhält sich der Körper sehr charakteristisch. Wird er langsam erhitzt, so erfolgt bei ca. 160° Rotfärbung und die Substanz beginnt langsam unter Gasentwicklung (Essigsäure-anhydrid) zu schmelzen. Sie ist bei 184° ganz geschmolzen und bildet eine rote Flüssigkeit (Isatogen). Beim raschen Erhitzen schmilzt sie plötzlich bei 185° unter starker Gasentwicklung.

5,394 mg Subst. gaben 13,200 mg CO_2 und 2,360 mg H_2O
6,704 mg Subst. gaben 0,278 cm^3 N_2 (17°, 738 mm)
$C_{18}H_{15}O_5N$ Ber. C 66,46 H 4,61 N 4,30%
Gef. „ 66,74 „ 4,89 „ 4,73%

1, 3, 5-Tri-acetoxy-2-phenyl-indol (IX).

1,5 g 2-Phenyl-isatogen werden in eine Mischung von 10 cm^3 Essigsäure-anhydrid und 0,2 cm^3 konz. Schwefelsäure allmählich eingetragen. Um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, kühlt man mit kaltem Wasser. Man verrührt nun, bis alle Körnchen verschwunden sind, und erwärmt eine *halbe Stunde* auf 50°, wobei eine dunkelrot gefärbte, dünnflüssige Lösung entsteht. Man lässt dann erkalten, giesst von wenig unverändertem Isatogen ab und trägt in kaltes Wasser ein. Nachdem das Acetonanhydrid zerlegt ist, erhält man ein grau gefärbtes Pulver. Dieses wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, auf dem Wasserbad getrocknet und durch Verreiben mit 5 cm^3 Alkohol von den Schmieren befreit. Die Rohausbeute beträgt 1,8 g. Aus

50 cm³ Alkohol umkrystallisiert, erhält man 1.3 g schwach gelbbraun gefärbte Krystalle, die ohne Zersetzung bei 194 - 195° schmelzen. Ausbeute 60.8% der Theorie.

Der Körper ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, jedoch fast unlöslich in Petroläther und wenig in Alkohol oder Benzol. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelvioletter Farbe, beim Eingiessen in Wasser scheiden sich braune Flocken ab, unlöslich in Alkalien. Trockenes Erhitzen über den Smp. ca. 230° führt zur vollständigen Zersetzung.

Kocht man die Substanz mit sehr verdünnter alkoholischer Salzsäure, so erhält man eine dunkelbraune, stark nach Essigester riechende Lösung, aus der aber nichts krystallisierte. Beim Fällen mit Wasser erhielt man eine zitronengelbe flockige Fällung, die aber schon nach kurzem Stehen unter Wasser vollständig verharzte (freie Oxy-Verbindung?).

4.565 mg Subst. gaben 10.875 mg CO_2 und 1.935 mg H_2O
6.738 mg Subst. gaben 0,233 cm³ N_2 (21,5°, 731 mm)
$C_{29}H_{17}O_6N$ Ber. C 65,39 H 4,63 N 3,81%
Gef. „ 64,97 „ 4,74 „ 3,97%

2-Phenyl-iso-isatogen (VI).[1])

1.5 g 2-Phenyl-isatogen werden in einer Mischung von 150 cm³ Alkohol und 4 cm³ reiner konz. Schwefelsäure suspendiert und in einer Druckflasche 16 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Erkalten lässt man die klare Lösung auf die Hälfte eindunsten, wobei ein Gemisch von Isatogen und Iso-isatogen krystallisiert, das in 20 cm³ siedendem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich zuerst 0.35 g rotes Isatogen aus, während das Filtrat beim Eindunsten 0,8 g orangegelbes Iso-isatogen vom Smp. 93° hinterläst. Nach Umkrystallisieren aus 7 cm³ Eisessig liegt der Smp. bei 94°. Lässt man den Eisessig weitgehend eindunsten, erhält man mehr rötlichbraune, bisweilen auch hellgelbe Krystalle von gleichem Schmelzpunkt[2]).

[1]) Zusammen mit Herrn *E. Caspar*.

[2]) Die Isoform des 2-Phenyl-6-nitro-isatogens wurde s. Z. in einer gelblichen und orangegelben Form gewonnen; beide krystallisierten nebeneinander und waren nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch B. *52*, 5 (1919).

4,630 mg Subst. gaben 12,785 mg CO_2 und 1,680 mg H_2O
3,442 mg. Subst. gaben 0,194 cm³ N_2 (26°, 731 mm)
0,0326 g Subst. gaben in 0,2644 g Campher 21° Schmelzpunktserniedrigung
$C_{11}H_9O_2N$ Ber. C 75,34 H 4,04 N 6,28% Mol.-Gew. 223
Gef. C 74,98 H 4,04 N 6,56% Mol-Gew. 235

Neuere Versuche zeigten, dass man durch längeres Erhitzen der alkoholisch-schwefelsauren Lösung (21—22 Stunden[1]) eine totale Umwandlung in die Isoform erreicht, wobei das Produkt allerdings zunächst etwas dunkler (braungelb) gefärbt ist. Es zeigt denselben Smp. 93°, kann gut aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden und bildet dann hellorange Nadeln.

In ätherischen Diazomethan löst sich das Iso-isatogen ohne Gasentwicklung. Beim Verdunsten wird es neben wenig Harz unverändert zurückgewonnen (Smp., Mischprobe).

Reduktion des 2-Phenyl-iso-isatogens.

a) *Mit Zinkstaub.* Eine Lösung von 0,2 g Iso-isatogen (VI) in 10 cm³ kaltem Eisessig wurde allmählich mit 2 g Zinkstaub versetzt, wobei trotz Kühlung mit Wasser die Temperatur auf 40-50° stieg. Es schied sich ein voluminöser gelber Niederschlag (XIII) aus, der weiterhin in Lösung ging. Nachdem die farblose Lösung auf dem Wasserbad kurz erwärmt war, wurde sie filtriert und in Wasser gegossen. Der gelbe Niederschlag erwies sich nach Umkrystallisieren aus Benzol durch die Mischprobe als die bekannte Additionsverbindung (XIII) von Phenyl-indoxyl an Phenyl-indolon[2]), die auch bei der Reduktion des chinoiden Isatogens erhalten wird[3]).

b) *Katalytische Reduktion.* Zwecks Acetylierung des Reduktionsproduktes wurde sie in 30 cm³ Essigsäure-anhydrid ausgeführt. Nach Lösen von 1 g Iso-isatogen wurde bei Zimmer-

[1]) Bei noch längerem Erhitzen wird das Produkt sehr dunkel und lässt sich nicht mehr genügend reinigen.
[2]) *Kalb* und *Bayer*, B. *45*, 2150 (1912).
[3]) *Ruggli, Zaeslin* und *Grand*, Helv. *21*, 33, 36 (1938).

Temperatur mit *Raney*-Nickel hydriert. Erst nach 16 Stunden kam die Reaktion nach Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen (200 cm^3) zum Stillstand. Das Filtrat gab beim Fällen mit Wasser ein dunkles Harz, das nach 3 Tagen erstarrte. Es erwies sich als nötig, das abgesaugte Produkt 2 Tage im Vakuum über Phosporpentoxyd zu trocknen (0.4 g); erst dann darf es gepulvert und aus 10 cm^3 Benzin umkrystallisiert werden. Farblose Krystalle vom Smp. 108°, durch die Mischprobe mit 2-Phenyl-acetyl-indoxyl[1]) identifiziert.

Oximierung des 2-Phenyl-iso-isatogens.

2.5 g Phenyl-iso-isatogen (VI) werden mit 5 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 150 cm^3 Alkohol 16 Stunden auf dem Wasserbad gekocht, dann mit Wasser gefällt, filtriert und getrocknet: Rohausbeute 1.7 g. Nach Lösen in 20 cm^3 heissem Eisessig wird filtriert und verschlossen einen Tag lang stehen gelassen, wobei 0.05 g dunkel-braune Krystalle vom Zersp. 260° ausfallen. Die Substanz gibt mit dem C-Oxim des Phenyl-isatogens[2]) (Smp. 256°) eine starke Schmelzpunktserniedrigung; sie erweist sich vielmehr durch die Mischprobe als Oxim des 2-Phenyl-indolons (2-Phenyl-keto-indolenins) (XV).

2.200 mg Subst. gaben 0.249 cm^3 N_2 (26°, 744 mm)
$C_{14}H_{10}ON_2$ Ber. N 12.61 Gef. N 12.53%

Die Mutterlauge gab bei völligem Eindunsten 0.7 g einer gelblichen Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisieren bei 172—173° schmolz und mit dem gleichfalls bei 172° schmelzenden N-Oxim des chinoiden Phenyl-isatogens (V) durch die Mischprobe identifiziert wurde. Abweichend war nur die hellere Farbe unseres Präparates.

3.415 mg Subst. gaben 0.370 cm^3 N_2 (27°, 738 mm)
$C_{14}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 11.77 Gef. N 11.97%

[1]) *Ruggli, Zaeslin* und *Grand*, Helv. *21*, 33, 36 (1938).
[2]) *Pfeiffer*, A. *411*, 72 (1916).

Die Bildung des C-Oxims, das wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht hätte erkannt werden müssen, wurde nie beobachtet.

. Die Oxime des chinoiden 2-Phenyl-isatogens.

Unser Versuch, der völlig mit den Angaben von *P. Pfeiffer* übereinstimmte, sollte nur die Mengenverhältnisse der beiden Oxime (C- und N-Oxim) feststellen. 3 g Phenyl-isatogen (V) wurden mit 6 g Hyroxylamin-chlorhydrat in 180 cm³ Alkohol 16 Stunden auf dem Wasserbad gekocht; dann goss man in Wasser und trocknete das hellgelbe Pulver auf dem Wasserbad. Ausbeute 3,1 g. Etwas abweichend von der früheren Aufarbeitung wurde das gesamte Produkt in 35 cm³ kochenden Eisessig gelöst, filtriert und zur Vermeidung jeder Verdunstung verschlossen einen Tag stehen gelassen. Das erhaltene Krystallisat war nahezu reines C-Oxim (0.5 g); der Rohschmelzpunkt 236° stieg durch einmaliges Umlösen aus Eisessig auf 240°. Dunkelorange verfilzte Nadeln.

Die Mutterlauge lässt man ohne Erwärmung völlig verdunsten; die erhaltenen dunkelgelben Krystalle (1,2 g) sind fast reines N-Oxim und schmelzen nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Eisessig bei 172° (Lit. 167°). Die Gesamtausbeute beträgt also 96% der Theorie; davon werden 15% als reines C-Oxim und 37% als reines N-Oxim erhalten.

o-Nitrobenzil (II).

Die Oxydation des o-Nitrolans (I) mit berechneten Mengen Chromtrioxid führt nicht zum Ziel: man muss einen vier- bis fünffachen Überschuss an Reagens verwenden. 3 g o-Nitrotolan[1]) werden in 50 cm³ reinem über Chromtrioxyd destilliertem Eisessig im Ölbad zum Sieden erhitzt. Im Laufe von 45 Minuten lässt man eine Lösung von 7.5 g Chromtrioxyd in 20 cm³ Eisessig und 15 cm³ Wasser zutropfen. Danach hält man die Lösung noch weitere 2 Stunden in ruhigem Sieden und giesst nach Erkalten auf Eis. Über Nacht scheiden sich grüngelb gefärbte Flocken ab, die nach Absaugen aus 10 cm³ Alkohol umkrystallisiert werden. Rohausbeute 2,15 g; Reinausbeute 1.1 g oder 32% d. Th. Das

3,520 mg Subst. gaben 8,485 mg CO_2 und 1,180 mg H_2O
6,669 mg Subst. gaben 0,339 cm³ N_2 (22°, 728 mm)
$C_{14}H_9O_4N$ Ber. C 65,88 H 3,52 N 5,49%
Gef. „ 65,74 „ 3,75 „ 5,63%

[1]) Helv. *20*, 257, (1937).

o-Nitrobenzil bildet grünstichig gelbe Nädelchen vom Smp. 100° (*List:* 98°, *Chattaway* und *Coulson* 102°.

Bei der Darstellung entsteht als Nebenprodukt ein angenehm riechendes grüngelbes Öl, das vorläufig nicht untersucht wurde.

Reduktion des Nitrobenzils.

a) *Hydrierung in feuchtem Essigester.* Die erste Reduktion wurde bis zur Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen durchgeführt, jedoch wurde nur Phenyl-isatogen in schlechter Ausbeute (10%) isoliert. Viel besser ist die Ausbeute bei Anwendung von 4 Wasserstoffatomen; da aber ein Teil des Wasserstoff anscheinend auf bereits gebildetes Phenyl-isatogen einwirkt, ist es praktisch noch etwas vorteilhafter, nur 3 Wasserstoffatome anzuwenden.

2 g o-Nitrobenzil werden in 70 cm³ Essigester und 1 cm³ Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit *Raney*-Nickel hydriert. Nach 25 Minuten ist die für 3 Wasserstoff atome berechnete Menge von 270 cm³ aufgenommen. Man saugt vom Katalysator ab und lässt in einer flachen Schale verdunsten, wobei die anfangs grüngelbe Lösung rot wird und einen mit Harz durchsetzten Krystallbrei hinterlässt. Nach Trocknen auf Ton beträgt die Rohausbeute 0.8 g oder 46%, nach Umlösen aus 68 cm³ Methanol-Chloroform (5:1) ist die Reinausbeute 0.6 g oder 34%. Die Substanz wurde durch den Schmelzpunkt und die Mischprobe mit 2-Phenyl-isatogen, das nach der Nitrosobenzol-Methode dargestellt war, identifiziert.

4,883 mg Subst. gaben 13,530 mg CO_2 und 1,800 mg H_2O
$C_{14}H_9O_2N$ Ber. C 76,04 H 4,04%
Gef. „ 76,58 „ 4,12%

b) *Hydrierung in Essigsäure-anhydrid.* 2 g o-Nitrobenzil werden in 65 cm³ Essigsäure-anhydrid gelöst; nach einer halben Stunde sind die für 4 Wasserstoffatome berechneten 352 cm³ aufgenommen. Man filtriert, wäscht den Katalysator mit wenig Eisessig und giesst die hellgelbe Lösung in einen halben Liter Wasser. Nach Zerlegung des Anhydrids hinterbleibt ein schwach röt-

lich gefärbtes Pulver, das sich durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in zwei Komponenten zerlegen lässt. Man erhält 0,2 g Phenyl-isatogen und 0.5—0,6 g Acetyl-o-hydroxylamino-benzil, das nach weiterem Umlösen aus Alkohol kleine weisse Nädelchen bildet, die unter Zersetzung bei 169—170° schmelzen (bei 165° beginnende Rotfärbung).

4,270 mg Subst. gaben 10,615 mg CO_2 und 1,860 mg H_2O
5936 mg Subst. gaben 0,268 cm³ N_2 (18°, 741 mm)

Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure orangerot, beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure rot, offenbar infolge von Isatogenbildung. In verdünnter Natronlauge, Soda oder Ammoniak löst sich der Körper mit tiefvioletter Farbe, die beim Kochen nach Hellgelb umschlägt. Letztere Eigenschaft erinnert an das Verhalten des N-Oxyisatins[1]), doch kommt eine derartige Ringform auf Grund der Analyse nicht in Frage.

c) *Chemische Reduktion.* Eine Lösung von 1 g Nitrobenzil in 50 cm³ kaltem Eisessig wurde nach und nach mit 10 g Zinkstaub versetzt, wobei die Temperatur auf 60° stieg. Das Filtrat wurde in Wasser gegossen und der gelbe Niederschlag nach Trocknen auf Ton (0,4 g) und Umkrystallisieren durch die Mischprobe als *Kalb-Bayer*-Körper (VIII) identifiziert.

Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit Phenyl-nitro-methan. o, μ'-Dinitro-stilben (I) und o-Nitrobenzoyl-benzoyl-phenyl-methan-oxim (VI).

In 5 kleinen Kolben werden je 3 g reiner o-Nitro-benzaldehyd in 6 cm³ absoluten Alkohol gelöst und mit 3 cm³ Phenyl-nitro-methan (geringer Überschuss) versetzt. Dann gibt man 0,6 cm³ 33-proz. absolut alkoholische Methylaminlösung hinzu, erwärmt kurze Zeit zum Sieden und lässt lose verschlossen an einem kühlen Orte stehen. Am nächsten Tage zeigen sich Krystalle, deren Abscheidung durch Eiskühlung und Reiben beschleunigt wird. Nach 3 Tagen wird die vereinigte Masse abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen (Filtrat I), wobei das Krys-

[1]) *E. Bamberger*, A. *420*, 114, 145 (1920).

tallisat fast ganz farbols wird. Die Substanz wiegt 15 g und lässt sich durch fraktionierte Fällung aus Chloroform mit Petroläther in die beiden obengenannten Körper zerlegen.

Hierzu löst man in 65 cm³ Chloroform, filtriert von Verunreinigungen ab und versetzt noch warm mit 75 cm³ Petroläther. Man reibt die Gefässwand bis zur Abscheidung von kleinen *schneeweissen* Krystallen (nicht länger), stellt 15 Minuten in Eiswasser und filtriert den voluminösen Niederschlag ab, ohne die Gefässwand zu berühren, worauf man mit ganz wenig Petroläther nachwäscht (Filtrat II). Der auf dem Wasserbad getrocknete Niederschlag ist fast reines *o-Nitrobenzoyl-benzoyl-phenyl-methan-oxim* (VI) und schmilzt nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther bei 164°; Ausbeute 1,9 g. Leichtlöslich in Chloroform, Aceton, Benzol, Essigester, weniger leicht in Alkohol, unlöslich in Petroläther.

5,309 mg Subst. gaben 14,140 mg CO_2 und 2,245 mg H_2O
5,735 mg Subst gaben 0,390 cm³ N_2 (20°, 744 mm)
$C_{21}H_{16}O_4N_2$ Ber. C 70,00 H 4,44 N 7,77%
Gef. „ 70,07 „ 4,53 „ 7,73%

Eine weitere Menge derselben Substanz erhält man, wenn man das *Filtrat I* in 400 cm³ 10-proz. Salzsäure giesst und das Öl in Äther aufnimmt. Der Äther wird zur Entfernung von Phenyl-nitro-methan mehrmals mit 5-proz. Natronlauge ausgeschüttelt, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdunstet. Das rote Öl wird in kochendem Chloroform gelöst und mit 30 cm³ Petroläther gefällt, wodurch man weitere 1, 1 g o-Nitro-benzoyl-benzoyl-phenyl-methan-oxim erhält. Die Filtrate hinterlassen 5 g eines nach Benzaldehyd riechenden Öles.

Die Substanz ähnelt in ihren Eigenschaften dem Dibenzoyl-phenyl-methan-monoxim von *D. E. Worrall*[1]); charakteristisch ist der leichte Ringschluss zum Isoxazol (VIII), der beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren eintritt.

Das obenbeschriebene *Filtrat II* läst man nach Zusatz von weitern 40 cm³ Petroläther über Nacht stehen. Dabei scheiden sich 3,8 g *hellgelbe* Nädelchen von o, p'-*Dinitro-stilben* aus. Das Filtrat gibt beim weitern Verdunsten weitere 4,4 g. Die gesamten

[1]) Am. Soc. *57*, 2299 (1935); C. *1936*, I. 2744.

8,2 g werden aus 120 cm³ Alkohol umkrystallisiert: centimeterlange hellgelbe Nadeln vom Smp. 106°. Reinausbeute 3,8 g.

4,213 mg Subst. gaben 9,580 mg CO_2 und 1,375 mg H_2O
6,246 mg Subst. gaben 0,569 cm³ N_2 (20°, 737 mm)
$C_{14}H_{16}O_4N_2$ Ber. C 62,22 H 3,70 N 10,37%
Gef. „ 62,02 „ 3,65 „ 10,29%

Reduktion zu 2-Phenyl-indol. 3 g o, μ'-Dinitro-stilben werden in 120 cm³ kaltem Eisessig gelöst und allmählich mit 25 g Zinkstaub versetzt, wobei die Temperatur auf 60—90° steigt. Schliesslich erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbad, filtriert und giesst in Eiswasser, wobei sich 2,3 g 2-Phenyl-indol als weisses Pulver abscheiden, die nach Umkrystallisieren aus 25 cm³ Alkohol bei 185° schmelzen und mit einen aus Acetophenonphenylhydrazon nach *E. Fischer* dargestellten Produkt durch die Mischprobe identifiziert wurden.

3,746 mg Subst. gaben 0,256 cm³ N_2 (20°, 731 mm)
$C_{14}H_{11}N$ Ber. N 7,25 Gef. N 7,48%

Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Salpetersäure dunkelrot gefärbt. Mit Natriumnitrit in Eisessig entsteht 2-Phenyl-3-oximino-keto-indolenin vom Smp. 260°.

3. *4-Diphenyl-5-o-nitrophenyl-isoxazol (VIII).*

4 g o-Nitrobenzoyl-benzoyl-phenyl-methan-monoxim (VI) werden mit 140 cm³ 26-proz. methylalkoholischer Kaliumhydroxydlösung versetzt und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Es bildet sich eine intensiv rote Lösung und nach ca. einer Stunde finden sich in der Flüssigkeit keine unveränderten weissen Flocken mehr; dann ist der Ringschluss beendet. Jetzt wird heiss filtriert und die dunkelrote Flüssigkeit über Nacht in den Eisschrank gestellt. Am nächsten Tag ist sie mit 1,9 g hellgelben Krystallen durchsetzt, die zur Weiterverarbeitung genügend rein sind. Aus Alkohol umkrystallisiert kleine gelbe Nadeln vom Smp. 127°; Ausbeute etwa 50% der Theorie.

Das 3,4-Diphenyl-5-o-nitrophenyl-isoxazol ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, nur Alkohol und Benzol lösen schwer. Auffallend ist der relativ niedere Smp.

127°, denn das Triphenyl-isoxazol schmilzt bei 212°. Offenbar bewirkt die Störung der Symmetrie durch die o-Nitrogruppe diese Erniedrigung.

4,150 mg Subst. gaben 11.240 mg CO_2 und 1,710 mg H_2O
4,811 mg Subst. gaben 0,540 cm³ N_2 (20°, 732 mm)
$C_{21}H_{14}O_3N_2$ Ber. C 73,68 H 4,09 N 8,18%
Gef. „ 73,87 „ 4,61 „ 7,93%

Der Ringschluss gelingt auch mit kochendem wässrigem Alkali, ferner mit Eisessig in der Siedehitze und mit siedenden Mineralsäuren. Die beste Ausbeute lieferte aber die oben beschriebene Methode.

3. 4-Diphenyl-5-o-aminophenyl-isoxazol (IX) und 3. 4-Diphenyl-5-o-acetaminophenyl-isoxazol (X).

1.5 g 3.4-Diphenyl-5-o-nitrophenyl-isoxazol (VIII) werden in 75 cm³ Essigester gelöst und mit *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur hydriert. Für 6 Atome Wasserstoff sind 294 cm³ berechnet. Aufgenommen wurden 305 cm³ in ca. 17 Stunden. Die Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert und nach dem Nachwaschen mit Essigester zur Untersuchung in drei Teile geteilt.

a) Zwei Drittel der Lösung liess man langsam verdunsten. Man erhielt so das freie Amin (IX), das aus Alkohol umkrystallisiert rein weisse Schuppen vom Smp. 185° bildet. Die Substanz ist identisch mit den unten beschriebenen Produkt der chemischen Reduktion des o-Nitrobenzoyl-benzoyl-phenyl-methan-monoxims (VI). Als Base löst sie sich leicht in verdünten Säuren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. Reinausbeute 0.52 g.

3.877 mg Subst. gaben 11.360 mg CO_2 und 1.825 mg H_2O
4.298 mg Subst. gaben 0.3338 cm³ N_2 (24°, 744 mm)
$C_{21}H_{16}ON_2$ Ber. C 80,76 H 5,12 N 8,85%
Gef. „ 79,91 „ 5,27 „ 8.85%

Da der Kohlenstoffgehalt immer zu niedrig gefunden wurde, stellte man das folgende Acetylderivat dar, dessen Analyse stimmt.

b) Ein Drittel der ursprünglichen Lösung wurde mit 10 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt und der Essigester auf dem

Wasserbade abdestilliert. Der Rest wurde in Wasser gegossen, wobei ein Rohprodukt vom Smp. 189° ausfiel. Der Schmelzpunkt steigt nach zweimaligen Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol auf 192°. Das Acetylderivat bildet kleine farblose Rhomboeder.

4,333 mg Subst. gaben 12,375 mg CO_2 und 2,005 mg H_2O
5,363 mg Subst. gaben 0,373 cm³ N_2 (21°, 744 mm)
$C_{23}H_{18}O_2N_2$ Ber. C 77,97 H 5,08 N 7,90%
Gef. „ 77,85 „ 5,16 „ 7,90%

Mit der freien Base gibt es eine Schmelzpunktserniedrigung von ca. 25°. Verdünnte siedende Natronlauge verseift es zum Amin; Ausbeute 0,2 g.

Reduktion des o-Nitrobenzoyl-benzoyl-phenyl-methan-monoxims.

a) *Chemische Reduktion.* Bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig entsteht ein Körper vom Smp. 185°, der mit dem Reduktionsprodukt des 3, 4-Diphenyl-5-o-nitrophenyl-isoxazols identisch war. Die Essigsäure bewirkt zuerst den Ringschluss zum Isoxazol, worauf die Nitrogruppe vom Zinkstaub reduziert wird.

b) *Katalytische Reduktion.* 3 g o-Nitrobenzoyl-benzoyl-phenyl-methan-monoxim werden in 120 cm³ Essigester gelöst und mit *Raney*-Nickel bei 70° hydriert. Ist der Katalysator ganz frisch dargestellt, so kann man auch bei Zimmertemperatur hydrieren, jedoch verläuf die Wasserstoffaufnahme dann sehr träge. Nach der Aufnahme von ca. 830 cm³ Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Diese Menge entspricht etwa 8 Atomen Wasserstoff.

Der Katalysator wird abgesaugt und die Lösung über Paraffin im Vakuum eingedunstet. Es hinterbleibt ein Kristallbrei, der auf Ton getrocknet 2,55 g wiegt. Er wird aus 40 cm³ Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so kleine schneeweise Nadeln vom Smp. 222°.

Der Körper ist löslich in Chloroform, Essigester, Dioxan, weniger in Benzol und Äther, sehr schwer löslich in Alkohol. Er löst sich auch in konz. Säure, fällt aber beim Verdünnen wieder aus. Alkali löst ihn nicht. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

Die Analyse zeigte, dass bei der Hydrierung ein Stickstoffatom abgespalten wurde, und tatsächlich riecht die Hydrierungsflüssigkeit stark nach Ammoniak und bläut Lackmuspapier. Die Zahlen stimmen am besten auf die Formel $C_{21}H_{17}ON$ und auch annähernd auf $C_{21}H_{15}ON$. Eine CO-Gruppe konnte nicht nachgewiesen werden, auch gelang die Acetylierung nicht, woraus die Abwesenheit einer primären oder sekundären Amino-gruppe zu schliessen ist.

3,928 mg Subst. gaben 12,225 mg CO_2 und 2,005 mg H_2O
4,494 mg Subst. gaben 0,194 cm³ N_2 (19°, 735 mm)
$C_{21}H_{15}ON$ Ber. C 84,84 H 5,05 N 4,71%
$C_{21}H_{17}ON$ Ber. „ 84,27 „ 5,34 „ 4,68%
Gef. „ 84,88 „ 5,71 „ 4,88%

Curriculum vitae

Ich, Baltazar Hegedüs, von Oradea (Rumänien) wurde am 25. Mai 1914 in Oradea geboren, als Sohn des Redakteurs Ferdinand Hegedüs und seiner Ehefrau Paula Hegedüs, geborene Schwartz.

Die Primar- und Sekundarschule besuchte ich im Lyceum „Leopold Kecskeméti" in Oradea, wo ich im Juli 1931 das Reifezeugnis erhielt.

In Wintersemester 1931/32 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel an der medizinischen Fakultät. Vom Sommersemester 1932 ab widmete ich mich endgültig dem Studium der Chemie und arbeitete bis Ende des Sommersemesters 1933 in der anorganischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. FR. FICHTER.

Während des Wintersemesters 1933/34 und des Sommersemesters 1934 studierte ich an der Petrus Pázmány-Universität in Budapest, wo ich im analytischen Laboratorium von Herrn Prof. Dr. L. W WINKLER arbeitete

In Wintersemester 1934/35 kehrte ich nach Basel zurück und bestand im Dezember 1934 vor Herrn Prof. Dr. FR. FICHTER das anorganische Vorexamen. Vom Januar 1935 an beschäftigte ich mich mit organischen Arbeiten unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. RUPE und bestand vor ihm im Sommer 1936 das organischen Vorexamen.

Anschliessend wurde mir von Herrn Prof. Dr. P. RUGGLI die vorliegende Arbeit zugeteilt, die ich im Winter 1938 beendete.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

in Basel: A. L. BERNOULLI, P. BUCHNER, F. BUERKI, H. ERLENMEYER, FR. FICHTER, H. O. L. FISCHER, M. GEIGER-HUBER, A. HAGENBACH, A. PORTMANN, P. RUGGLI, H. RUPE, G. SENN, W. VISCHER, M. WEHRLI.

in Budapest: G. DOBY, F. KONEK, A. PAÁL, P. RYBÁR, G. SCHAY, E. SCHUEK, R. WESZELSZKY, L. W. WINKLER.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken.

An dieser Stelle will ich besonders meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. RUGGLI, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen bleibenden Dank aussprechen.